

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-155950
 (43)Date of publication of application : 22.06.1993

(51)Int.Cl. C08F293/00
 B01F 17/52
 // C08F 2/50

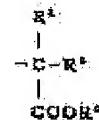
(21)Application number : 03-324662 (71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 09.12.1991 (72)Inventor : HIMORI SHUNICHI

(54) ANIONIC POLYMERIC SURFACTANT AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject surfactant having a specified molecular structure, sufficient surface activity and good water resistance.

CONSTITUTION: The subject anionic polymerix surfactant comprises a water-soluble polymer chain and a hydrophobic polymer chain and represented by formula I, wherein R1 is benzyl or a group of formula II (wherein R4 is hydrogen or 1-10C alkyl; R5 is 1-10C alkyl; and R6 is hydrogen or 1-18C alkyl); R2 is hydrogen or 1-10C alkyl; R3 is 1-10C alkyl; (-M1-)n is a polymeric structural unit derived from a monomer M1 selected from among specified hydrophobic and hydrophilic monomers, the amount of this monomer contained in this unit being below 10wt.% in terms of acrylic acid; (-M2-)m is a polymeric structural unit derived from a monomer M2 selected from among specified hydrophilic and hydrophilic monomers, the amount of this monomer contained in this unit being 20wt.% or above in terms of acrylic acid; and (n) and (m) are each a natural number of 30-1000.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-155950

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 序内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 8 F 293/00 M R C 7142-4 J
B 0 1 F 17/52 6345-4 G
// C 0 8 F 2/50 MDN 7442-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 11 頁)

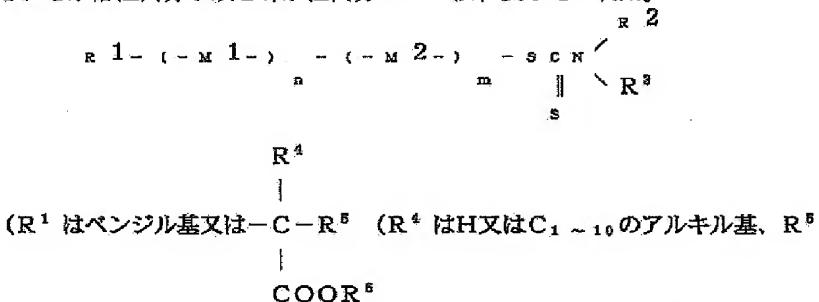
(21)出願番号	特願平3-324662	(71)出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)12月9日	(72)発明者	桧森俊一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 佐藤一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 アニオン系高分子界面活性剤およびその利用

(57) [要約]

【構成】 下式で示される水溶性高分子鎖と疎水性高分子鎖、及びその利用。

*子鎖からなるアニオン系高分子界面活性剤、その製造



は C_{1-10} のアルキル基、 R^6 は H 又は C_{1-15} のアルキル基)、 R^2 は H 又は C_{1-10} のアルキル基、 R^3 は C_{1-10} のアルキル基、 $-(-M^1-)$ 、 $-$ は特定の疎水性单量体及び特定の親水性单量体から選ばれる单量体 M^1 からの高分子構成単位で、該単位中のその量がアクリル酸換算で 1.0 重量%未満のもの、 $-(-M^2-)_n$

ーは特定の親水性単量体及び特定の疎水性単量体から選ばれる単量体M²からの高分子構成単位で、該単位中のその量がアクリル酸換算で20重量%以上のもの、n及びmは30~1000。)

【効果】 充分な界面活性能力を有し、かつ耐水性の良い高分子界面活性剤が得られる。

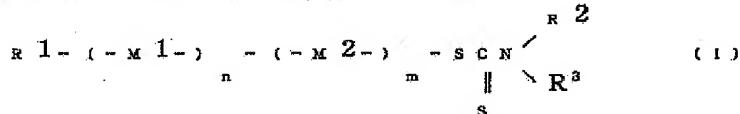
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式（I）で示される、水溶性高*

* 分子鎖と疎水性高分子鎖からなるアニオン系高分子界面活性剤。

2



(式中、 R^1 はベンジル基または $-C-R^5$ (ここで、 R^4 は水素原子または炭

COOR⁵

素数1～10のアルキル基を、R⁵は炭素数1～10のアルキル基を、R⁶は水素原子または炭素数1～18のアルキル基をそれぞれ示す)を示し、R²は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示す。

R^3 は炭素数 1~10 のアルキル基を示す。- ($-M^1$ 一)。一は (メタ) アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系单量体である疎水性单量体、および (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリル酸塩である親水性单量体からなる群から選ばれる少なくとも一種の单量体 M^1 より形成される高分子構成単位で、かつこの高分子構成単位中に含まれるその量がアクリル酸換算で 10 重量%未満のものを示す。- ($-M^2$ 一)。一は (メタ) アクリル酸または (メタ) アクリル酸塩である親水性单量体、および (メタ) アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系单量体である疎水性单量体からなる群から選ばれる少なく※

※ とも一種の単量体 M^2 より形成される高分子構成単位で
 (ただし、 $-(-M^1-)$ 。 $-$ が疎水性単量体の有意量
 からなって疎水性である場合は、 $-(-M^2-)$ 。 $-$ は
 親水性単量体の有意量からなって親水性であり、 $-(-$
 $M^1-)$ 。 $-$ が親水性単量体の有意量からなって親水性
 である場合は、 $-(-M^2-)$ 。 $-$ は疎水性単量体の有
 有意量からなって疎水性である)、かつこの高分子構成単
 位中に含まれるその量がアクリル酸換算で 20 重量% 以
 上のものを示す。 n および m はそれぞれ 30 ~ 1000
 の自然数を示す。上記で (メタ) アクリルとは、アクリ
 ルおよびメタクリルの両者をいうものである。)

【請求項2】下記の一般式(II)で示される重合開始剤を用いて単量体M¹を光重合させて、末端に該重合開始剤由来の残基を有していて光重合開始能を有する重合体を合成し、その後その重合体自体を光重合開始剤としてM²を光重合させることを特徴とする、請求項1記載のアニオン系高分子界面活性剤の製造法。

10

$$r \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$$

f. 117

\mathbb{R}^4
|
-C-
|
CO

(試由) R^1 はベンゼン基または $-C_6H_5$ で、 R^4 は水素原子または炭

COOR⁵

素数1～10のアルキル基を、R⁵は炭素数1～10のアルキル基を、R⁶は水素原子または炭素数1～18のアルキル基をそれぞれ示す)を示し、

R^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、

R¹ は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。

【請求項3】疎水性物質を界面活性剤によって親水性分散媒に乳化ないし分散させるにあたり、使用する界面活性剤が、該疎水性物質100重量部に対して0.001～5重量部の請求項1記載のアニオン系高分子界面活性剤であることを特徴とする、水性乳化ないし分散液の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

〔発明の背景〕

40 【産業上の利用分野】本発明は、疎水性化合物を分散質として乳化しうるアニオン系高分子界面活性剤、あるいは乳化重合、懸濁重合ないし分散重合に際し、乳化剤または分散剤として作用しうる、アニオン系高分子界面活性剤に関する。そして、本発明は、このアニオン系高分子界面活性剤の製造法ならびにこのアニオン系高分子界面活性剤を用いたエマルジョンの製造法に関する。

10002

【従来の技術】従来、疎水性低分子化合物や疎水性高分子化合物を水や親水性溶媒中で乳化させたり、分散させる場合や、不均一系で疎水性単量体を乳化重合、懸濁重合させる場合など、従来の技術では、必ずしも目的とする形態を得ることは困難であった。

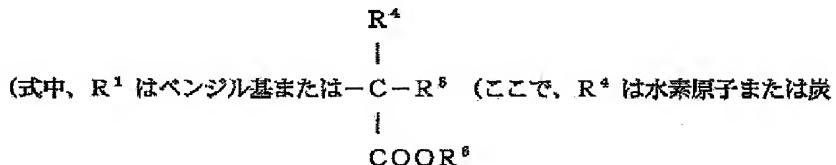
合あるいは分散重合させる場合には、一般に界面活性剤や分散剤が用いられている。近年、環境汚染防止が検討される中で有機溶剤を用いない水系エマルジョンや、有機溶剤の含有量が少ない分散系が特に注目されている。このような中で界面活性剤や分散剤に対する要求も高度になってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した界面活性剤や分散剤（以後、両者を単に界面活性剤と呼ぶ）を分子量の観点から分類すると、①低分子界面活性剤と②高分子界面活性剤に分けられる。このうち低分子界面活性剤は界面活性能力は充分であるが、この界面活性剤を用いて得られたエマルジョンを乾燥して成膜したものは、膜の耐水性が一般に低いという問題点がある。これは主に、膜の表面より界面活性剤がブリードアウトすることにより起こるものと考えられている。これは、この界面活性剤が低分子量のものであることに起因し低分子による拡散性、易動性を利用するためであり、本質的にさけられないものである（室井宗一著「高分子ラテックスの化学」高分子刊行会（1970）272頁以下参照）。

【0004】このような低分子界面活性剤の問題点を補うために考えられたのが高分子界面活性剤である。一般に、高分子界面活性剤は、親水性単量体と疎水性単量体との一定の比率のランダム共重合体であって、当該エチレン性不飽和単量体のラジカル共重合で合成されるのが普通である。この高分子界面活性剤は、なるほど高分子であるために用いたエマルジョンの乾燥膜よりブリードアウトすることはない。しかしながら、最も重要な要求性能である界面活性能力が弱いという問題点を持ってお*

【0008】



素数1～10のアルキル基を、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基を、 R^6 は水素原子または炭素数1～18のアルキル基をそれぞれ示す) を示し、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基を示す。

【0009】 $-\text{(-M}^1\text{)}_n-$ は(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系単量体である疎水性単量体、および(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体 M^1 より形成される高分子構成単位で、かつこの高分子構成単位中に

*り、従って得られるエマルジョンの安定性が悪くて、分散質の沈降分離が生じがちである（前述書98頁以下参照）。この問題は、用いる高分子界面活性剤がランダム共重合体であるため、必ずしもこの高分子界面活性剤が有機相と水性相との界面に存在しないということに起因するものと考えられる。すなわち、このランダム共重合体（即ち高分子界面活性剤）が、疎水性単量体が多いものであるならば、この高分子界面活性剤はその多くがエマルジョン系の中の分散質（有機相）に存在するようになるし、また親水性単量体の多いものであれば、分散媒（水性相）に存在することになって、界面に有意量存在させることは本質的に困難と考えられる。これは用いる高分子量のランダム共重合体である限り避けられない問題点であると言える。

【0005】以上のとおり、低分子界面活性剤には耐水性が悪いという問題点があり、高分子界面活性剤には界面活性能力の不足といった両者共本質的な問題点を有しており、今だこれらの問題点を同時に克服した界面活性剤が見出されていないのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

【要旨】本発明は、上記低分子界面活性剤の問題点である易動性および高分子界面活性剤の問題点である界面活性能力不足を同時に解決しようとするものである。したがって、本発明によるアニオン系高分子界面活性剤は、下記の一般式(1)で示されるものである。

【0007】



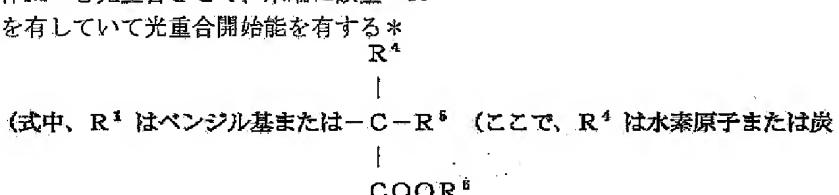
40 含まれるその量がアクリル酸換算で10重量%未満のものを示す。

【0010】 $-\text{(-M}^2\text{)}_m-$ は(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体、および(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系単量体である疎水性単量体からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体 M^2 より形成される高分子構成単位で(ただし、 $-\text{(-M}^1\text{)}_n-$ が疎水性単量体の有意量からなって疎水性である場合は、 $-\text{(-M}^2\text{)}_m-$ は親水性単量体の有意量からなって親水性であり、 $-\text{(-M}^1\text{)}_n-$ が親水性単量体

の有意量からなって親水性である場合は、 $-(-M^2-)_n$ 一は疎水性単量体の有意量からなって疎水性である)、かつこの高分子構成単位中に含まれるその量がアクリル酸換算で20重量%以上のものを示す。

【0011】 n および m はそれぞれ30~1000の自然数を示す。上記で(メタ)アクリルとは、アクリルおよびメタクリルの両者をいうものである。)

【0012】また、本発明によるアニオン系高分子界面活性剤の製造法は、下記の一般式(I)で示される重合開始剤を用いて単量体 M^1 を光重合させて、末端に該重合開始剤由來の残基を有していて光重合開始能を有する*



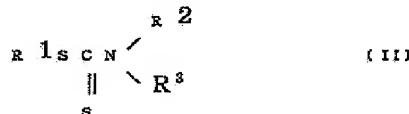
素数1~10のアルキル基を、 R^5 は炭素数1~10のアルキル基を、 R^6 は水素原子または炭素数1~18のアルキル基をそれぞれ示す)を示し、 R^2 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1~10のアルキル基を示す。)

【0015】また、本発明による水性乳化ないし分散液の製造法は、疎水性物質を界面活性剤によって親水性分散媒に乳化ないし分散させるにあたり、使用する界面活性剤が、該疎水性物質100重量部に対して0.001~5重量部のアニオン系高分子界面活性剤であること、を特徴とするものである。

【0016】<効果>本発明によれば、充分な界面活性能力を有し、かつ耐水性の良い高分子界面活性剤が得ら

6 * 重合体を合成し、その後その重合体自体を光重合開始剤として M^2 を光重合させること、を特徴とするものである。

【0013】



【0014】

10

20

COOR⁶

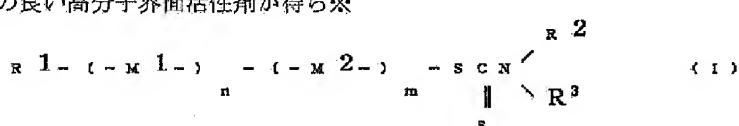
※れる。この界面活性剤は、一般にソープと呼ばれる耐水性の悪い低分子界面活性剤の問題点を持っていないため、従ってこの界面活性剤を用いて得られたエマルジョンは、極めて安定したものであって、事実上ソープフリーあるいはソープレスエマルジョンと同様のものである。

【0017】

【発明の具体的な説明】

<アニオン系高分子界面活性剤>本発明のアニオン系高分子界面活性剤は下記の一般式(I)で示されるものである。

【0018】

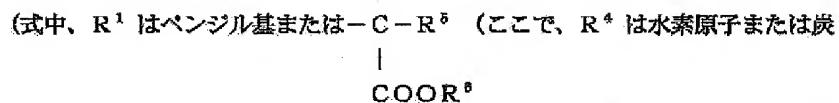


【0019】

40

40

COOR⁶



素数1~10のアルキル基を、 R^5 は炭素数1~10のアルキル基を、 R^6 は水素原子または炭素数1~18のアルキル基をそれぞれ示す)を示し、 R^2 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基を示し、 R^3 は炭素数1~10のアルキル基を示す。

【0020】 $-(-M^1-)_n$ 一は(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系単量体である疎水性単量体、および(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体 M^1 より形成される高分子構成単位で、(ただし、 $-(-M^1-)_n$ 一が疎水性単量体の有意量からなって疎水性である場合は、 $-(-M^2-)_m$ 一は親水性単量体の有意量からなって親水性であり、 $-(-M^1-)_n$ 一が親水性単量体

含まれるその量がアクリル酸換算で10重量%未満のものを示す。

【0021】 $-(-M^2-)_m$ 一は(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体、および(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系単量体である疎水性単量体からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体 M^2 より形成される高分子構成単位で(ただし、 $-(-M^1-)_n$ 一が疎水性単量体の有意量からなって疎水性である場合は、 $-(-M^2-)_m$ 一は親水性単量体の有意量からなって親水性であり、 $-(-M^1-)_n$ 一が親水性単量体

の有意量からなって親水性である場合は、 $-(-M^1-)$ 。 $-$ は疎水性単量体の有意量からなって疎水性である)、かつこの高分子構成単位中に含まれるその量がアクリル酸換算で20重量%以上のものを示す。

【0022】nおよびmはそれぞれ30~1000の自然数を示す。上記で(メタ)アクリルとは、アクリルおよび

るAB型ブロック共重合体であって、これらとR₁およびSCN₂とからなる
||
R₃
S

るものである。

【0024】 $-(-M^1-)$ 。 $-$ で示される高分子鎖(好ましくはM¹として疎水性単量体の有意量からなるように設計して)は比較的疎水性が大きなものであって、基本的に水ないし親水性分散媒に対して不溶のものである(以後、この高分子鎖 $-(-M^1-)$ 。 $-$ を疎水性高分子鎖と称することがある)。

【0025】一方、 $-(-M^2-)$ 。 $-$ で示される高分子鎖(好ましくは親水性単量体の有意量からなるように設計して)は比較的親水性が大きなものであって、基本的に水ないし親水性分散媒に対して可溶のものである(以後、この高分子鎖 $-(-M^2-)$ 。 $-$ を親水性高分子鎖と称することがある)。なお、 $-(-M^1-)$ 。 $-$ および $-(-M^2-)$ 。 $-$ は、前者が親水性、後者が疎水性のように設計することができることはいうまでもない。

【0026】本発明の高分子界面活性剤は、疎水性の分散質が親水性の分散媒中に分散している系においては、疎水性高分子鎖が分散質に吸着し、一方親水性高分子鎖が分散媒に溶解して配向したことにより分散系を安定化させるものと考えられる。従って、疎水性高分子鎖には式(I)の化合物を分散質に吸着させる程度の分散質に対する親和力が必要であるが、式(I)の化合物が分散質に完全に溶解し埋没するような強い親和力は必要ではない。一方、親水性高分子鎖には式(I)の化合物を分散媒に分散させる程度の分散媒に対する親和力が必要であるが、式(I)の化合物が分散媒に完全に溶解し、分散質に吸着しないような強い親和力は必要ではない。なぜなら、上述の構造がとれないので、界面活性剤としての充分な性能を発揮しえなくなるからである。

【0027】このような観点から、疎水性高分子鎖の構成単位M¹の単量体種が(メタ)アクリル酸エステル、カルボン酸ビニルエステルまたはスチレン系単量体である疎水性単量体の有意量から形成されて $-(-M^1-)$ 。 $-$ が疎水性である場合は、(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体の量は(メタ)アクリル酸換算で10%未満、好ましくは8%未満、さらに好ましくは0%である。この範囲を超えると親水性高分子鎖の疎水性が弱くなり、逆に親水性が強くなつて分散質に対する吸着能が不充分になるので好まし

* よびメタクリルの両者をいうものである。)

【0023】本発明によるアニオン系高分子界面活性剤(以後、単に高分子界面活性剤と称することがある)は、基本的には異種の高分子鎖(セグメント)、即ち $-(-M^1-)$ 。 $-$ および $-(-M^2-)$ 。 $-$ 、どうしが直鎖状に共有結合した、いわゆ

R₂

くない。

【0028】一方、親水性高分子鎖の構成単位M²の単量体種が(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸塩である親水性単量体の有意量から形成されて親水性である場合は、この構成単位中に含まれる該親水性単量体の量は、アクリル酸換算で20重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上、である。この範囲未満では親水性が弱くなり、親水性溶媒に対する溶解度が不充分であるので、好ましくない。

20 【0029】疎水性高分子鎖 $-(-M^1-)$ 。 $-$ の重合度nおよび親水性高分子鎖 $-(-M^2-)$ 。 $-$ の重合度mは、各々30~1000の範囲が好ましく、50~500の範囲がより好ましい。この範囲未満では、この高分子界面活性剤の分子量が小さいため拡散性ないし易動性が充分抑制されずに耐水性が不充分であるという問題が生じる。反対にこの範囲を越えると高分子界面活性剤の分子量が大きすぎて、充分に界面に配向できないという問題が生じる。

【0030】本発明の高分子界面活性剤を構成する単量30 体M¹およびM²は、以下のものから選ばれる一種以上のものである。

(イ) (メタ)アクリル酸エステル単量体類
炭素数1~20のアルキル基または炭素数1~20のハロゲン化アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル。

【0031】(ロ) カルボン酸ビニルエステル単量体類
炭素数1~20のカルボン酸から得られるカルボン酸ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピ40 バリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル等が挙げられる。

【0032】(ハ) スチレン系単量体
スチレンあるいはその核および(または)側鎖置換誘導体が代表的であり、置換基としては低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、低級アルキルアミノ基、その他がある。具体例としては、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メチルスチレン、o-アミノスチレン、p-アミノスチレン等が挙げられる。

50 【0033】(ニ) (メタ)アクリル酸

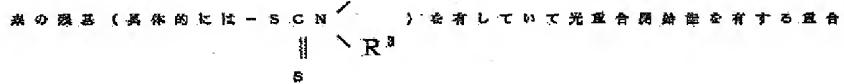
(ホ) (メタ) アクリル酸塩

例えば (メタ) アクリル酸アンモニウム、(メタ) アクリル酸アルカリ金属類、(メタ) アクリル酸土類金属類等が挙げられる。

【0034】 $-(M^1-)_n$ の主成分は、この高分子鎖が疎水性である場合は (イ)、(ロ) または (ハ) であり、 M^2 の主成分は (ホ) であるのが好ましい。

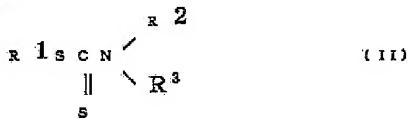
【0035】中でも M^1 としてはメタクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸ブチルまたはステレンが好ましく、特にメタクリル酸メチルが好ましい。 M^2 としてはアクリル酸アンモニウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムが好ましく、アクリル酸アンモニウムが特に好ましい。なお、 M^2 (または M^1 としての) (メタ) *

R^2



体、すなわち所謂「リビングポリマー」、を合成し、その後その重合体自体を光重合開始剤として M^2 を光重合させることを特徴とするものである。

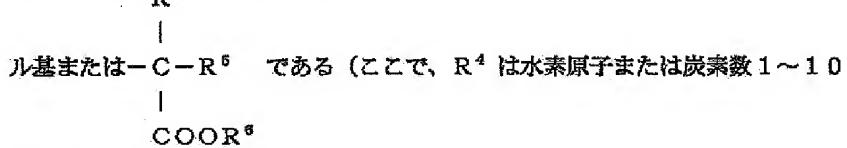
【0038】



(R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式 (I) と同様の意味を示す。)

【0039】 [ブロック共重合体の製造]

<重合開始剤およびその重合機構> 本発明による高分子※



のアルキル基、重合速度および単量体や溶剤に対する溶解性の観点から R^5 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、ならびに R^6 は水素原子または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基であり、特に R^4 、 R^5 および R^6 が共に炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であるものが好ましい)。

【0042】このようなジチオカーバメート系重合開始剤の具体例を挙げれば、下記のものがある。

【0043】

【化1】

* アクリル酸塩は、重合時に塩である場合の外に、重合後に塩の形にしたもの、すなわち (メタ) アクリル酸を主成分とする単量体によって得られた高分子鎖をアンモニア水、水酸化アルカリ等で後処理することによって結果的に得られるものであってもよい。

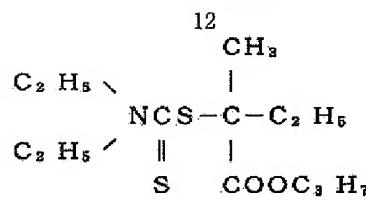
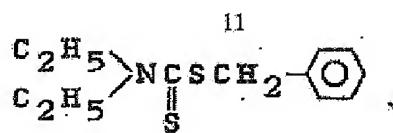
【0036】ここで「(メタ) アクリル酸」という語はアクリル酸およびメタクリル酸の両者を示すものである。

【0037】<高分子界面活性剤の製造> 本発明によるアニオン系高分子界面活性剤の製造法は、下記の一般式 (II) で示される重合開始剤を用いて単量体 M^1 を光重合させて、末端に該重合開始剤由

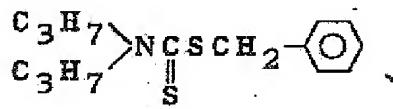
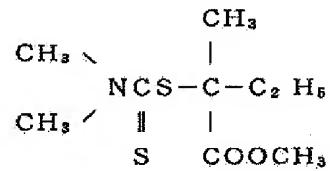
※界面活性剤、即ちブロック共重合体、が重合開始剤由來の残基を有することは前記したところである。

【0040】すなわち、本発明に用いられる重合開始剤はジチオカーバメート系重合開始剤であり、光エネルギーによりラジカル開始能を有するものであって、具体的には上記一般式 (II) で表わされるものである。

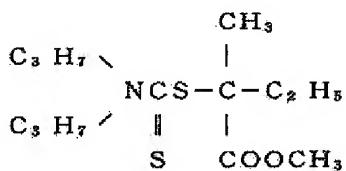
【0041】ここで R^2 および R^3 は、いずれも重合速度および重合制御性の面から炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、特に炭素数 2 および 3 のものが好ましい。 R^1 はベンジ



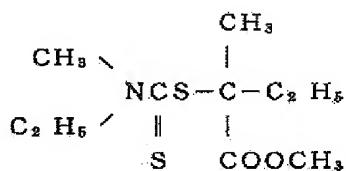
【0049】



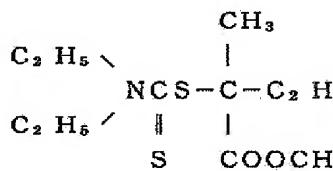
【0050】



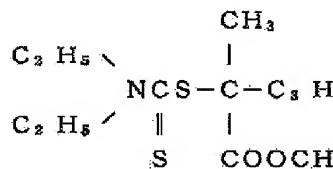
【0051】



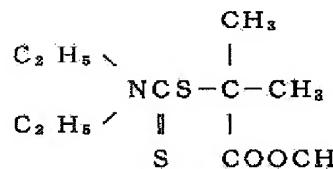
【0044】



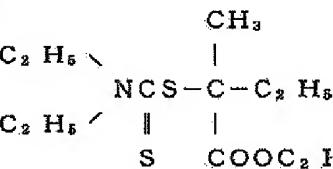
【0045】



【0046】



【0047】



【0048】

【0052】一般に、これらの開始剤となるジチオカーバメート化合物は、ハロゲン化物と当量のN, N-ジアルキルジチオカルバミン酸ナトリウムとから収率よく合成される。例えば、1モルの塩化ベンジルと1モルのN, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを反応させることにより、ほぼ1モルのベンジル=N, N-ジエチルジチオカーバメートが得られる。

【0053】なお、上記式中のベンゼン環上の水素のいくつかがハロゲン、炭化水素基、特に低級炭化水素基、等で置換されていたとしても著しい物性上の変化は実質上認められないので、これらがそのように置換されていてもよい。したがって、本発明によるAB型ブロック共重合体は、そのような置換共重合体をも包含するものである。

【0054】このような開始剤はイニシアーターと呼ばれていて、光によりラジカル解離し、ラジカル重合において開始能、連鎖移動能、および停止能を併せ持つところより、重合反応がリピング的に進行することは良く知られているところである（「ポリマージャーナル」、第16巻、第6号（1984）、第511頁以下）。

【0055】(II)式の開始剤は、光エネルギーによりS-R¹のイオウ-炭素シグマ結合がラジカル解離し、S-R¹間に単量体を挿入する様に重合が進行する。

【0056】本発明のブロック共重合体は、このような重合開始剤を用いて、二つの工程の光重合により合成することができる。即ち、一定の組成の単量体混合物（たとえば、M¹形成用単量体）についてこの開始剤を用い

て光重合を完結させ（第一工程）、更に異なる組成の単量体混合物（従って、 M^2 形成用単量体）について、上記のように得られた重合物それ自体を高分子開始剤として光重合を完結させる（第二工程）ことにより、結果的に（1）式のAB型ブロック共重合体が得られる。

【0057】ブロック共重合体の各セグメントの重合度（分子量）は、開始剤と単量体のモル比により制御することができる。例えば、単量体の分子量が100のメタクリル酸メチルに対してベンジル=N、N-ジエチルジチオカーバメートを1モル%添加した場合は、数平均分子量が約10,000であり、重量平均分子量は約20,000であり、数平均重合度100に相当する。同様に0.1モル%添加の場合は、それぞれ、約100,000および約20,000であって、数平均重合度1000に相当する（「高分子」第38巻、第8号（1989）、第841頁）。

【0058】第二工程においても同様に、高分子開始剤と単量体のモル比により重合度（分子量）を制御することが可能である。

【0059】<重合様態>本発明によるAB型ブロック共重合体の合成は、ジチオカーバメート化合物の分解ないしラジカル発生に必要な波長、たとえば300～500nm、の紫外線を用いた光重合で行なわれることがふつうである。重合反応を通じて開始部位であるジチオカーバメート基に光が到達するのであれば、この重合は塊状、溶液状、懸濁状、分散状、スラリー状、エマルジョン状、気体状のいずれの状態で行なってもかまわない。溶液重合法で製造する場合の溶剤としては、300～500nmの波長の紫外線に特性吸収を持たず、連鎖移動定数が小さく、かつ単量体および重合体をよく溶解するとのできる溶剤が好ましい。このような好ましい溶剤としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メタノール、イソブロピルアルコール、ブタノール、ヘキサン、ヘプタン、水等があげられる。

【0060】重合雰囲気、重合温度は通常のラジカル重合と同様の条件が好ましく、具体的には窒素、アルゴン等の不活性気体中で10～150℃の温度が好ましい。

【0061】<中和処理>上述の重合によって得られたブロック共重合体は、 M^2 （または M^1 ）として（メタ）アクリル酸を使用した場合に、アンモニア水、水酸化アルカリ金属等の中和剤で中和処理することにより（メタ）アクリル酸が塩である、高分子界面活性剤とすることができる。即ち第二工程によって得られた（メタ）アクリル酸を主成分とする高分子鎖のカルボン酸基を上述の中和剤で処理することによって、カルボン酸塩にするのである。第二工程で得られた親水性高分子鎖を形成するためには、高分子鎖中のカルボン酸の50%以

上を中和することが好ましく、70%以上中和することがより好ましい。

【0062】重合工程で得られた状態が有機溶媒による溶液状態あるいは分散状態の場合もしくは水系エマルジョン状態の場合は、上述の中和剤で直接処理することができる。また、重合工程で得られた状態が固型である場合は、粉碎して中和剤で直接処理するか、あるいは有機溶剤で一旦溶解あるいは分散させてから処理することができる。処理温度は、一般に、20～100℃が選ばれる。また、この中和反応は、ほぼ定量的に進行するため重合工程で用いた（メタ）アクリル酸と等モル当量の中和剤で処理すると中和度100%になり、0.5モル当量だと中和度50%になる。

【0063】得られたブロック共重合体分散系は、そのまま高分子界面活性剤分散液として用いることもできるし、また再沈、蒸発乾固等の処理により、揮発成分を除去した高分子界面活性剤粉末として用いることもできる。

【0064】【利用】更に本発明は、疎水性物質を界面活性剤によって親水性分散媒に乳化ないし分散させるにあたり、使用する界面活性剤が、該疎水性物質100重量部に対して0.001～5重量部の上記のアニオン系高分子界面活性剤である水性乳化ないし分散液の製造法に関する。

【0065】本発明の高分子界面活性剤は、分散質が疎水性の固体または液体で、分散媒が親水性液体であるものについて用いることができる。そして、本発明の高分子界面活性剤は、特にラジカル重合に対する重合阻害成分を有していないため、エマルジョン重合、分散重合、懸濁重合等のラジカル重合用界面活性剤として特に有用である。

【0066】また、何らかの手法であらかじめ合成された高分子固体を親水性分散媒に機械的に分散させる、いわゆる後乳化のための界面活性剤として用いることができる。分散媒として用いることのできる親水性溶媒としては、水、炭素数1～3の低級アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシドあるいはこれらの混合物等が挙げられるが、経済性、衛生性の観点から水が最も好ましい。なお、上記の有機溶媒を使用する場合も、含水状態であることが好ましい。

【0067】

【実施例】以下の実験例は、本発明を更に詳細に説明するものである。本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

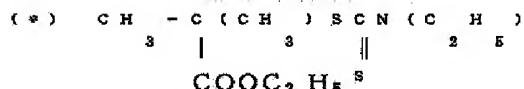
【0068】<実施例A>50℃の恒温槽内において、出力400Wの高圧水銀灯（東芝ライテック製H-400PL）から10cmの距離に、攪拌機、およびコンデンサー付きのパイレックスガラス製の500mlのセラブ

ルフラスコを設置し、メタクリル酸メチル100g、ベンジル=N、Nジエチルジチオカーバメート(BDC)3.0g、およびトルエン200gを仕込み、微量の窒素ガスを供給しながら、50°Cで該水銀灯にて20時間にわたって紫外線照射して、光重合を行なわせた。この重合体溶液に5リットルのメタノールを加えて重合体を沈殿させ、沈殿物を90°Cに保った減圧乾燥器にて、15時間乾燥させた。

【0069】得られた重合物は次工程で高分子開始剤A*

表 1

高分子開始剤	A	B	C	D
メタクリル酸メチル	100	—	100	100
アクリル酸ブチル	—	100	—	—
スチレン	—	100	—	—
B D C	3.0	3.0	3.0	—
2-N, N-ジエチルジチオ(g)	—	—	—	3.3
カルバミルイソ酪酸エチル(*)	200	200	200	200
トルエン	93.0	92.8	92.0	92.8
収量(g)	8100	8000	8200	8100
同定 Mn	15800	15600	16000	16000
定数平均重合度	80.9	62.4	76.9	80.9



【0072】<実施例E>実施例Aで用いたのと同様の装置からなる重合槽に、実施例Aで製造した高分子開始剤A50g、アクリル酸50gおよびメチルエチルケトン200gを加えてよく溶解した後、微量の窒素ガスを供給しながら、50°Cで約20時間光重合を行ない、得られた重合溶液に5リットルのn-ヘキサンを加えて重合物の沈殿を行なった。得られた沈殿物を90°Cに保った減圧乾燥器にて15時間乾燥させた。得られた重合物をブロック共重合体Eとし、その収量、Mn、Mw、アクリル酸の平均重合度および走査型電子顕微鏡観察結果を表2に示す。このブロック共重合体をブロック共重合体Eとする。

【0073】<実施例F～H>実施例1の高分子開始剤A50gのかわりにそれぞれ高分子開始剤B～D50gを用いて実施例Eと同様にブロック共重合体F～Hを合成した。用いた高分子開始剤、得られたブロック共重合体の収量、Mn、Mw、アクリル酸の平均重合度および走査型電子顕微鏡観察結果は、表2に示す通りである。※

*として使用するものであるが、その収量、ゲルパーセンションクロマトグラフィーによる数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)および数平均重合度は表1に示した通りである。

【0070】<実施例B～D>表1に示した原料組成にて、実施例Aと同様の操作を行なって、高分子開始剤B～Dとして使用すべき重合物を製造した。これらの重合物の収量並びに同定結果は表1に示した通りである。

【0071】

※これらのブロック共重合体をそれぞれブロック共重合体F～Hとする。

【0074】<比較例I>攪拌機、およびコンデンサー付きのガラス製の500mlのセパラブルフラスコ内にメタクリル酸メチル50g、アクリル酸50g、トルエン200gおよび開始剤としてアソビスイソブチルニトリル3gを仕込み、微量の窒素ガスを供給しながら、60°Cで4時間、更に70°Cで4時間熟重合を行なった。この重合体溶液に5リットルのn-ヘキサンを加えて重合物の沈殿を行なった。得られた沈殿物を90°Cに保った減圧乾燥器にて15時間乾燥させた。そのランダム共重合体の収量、Mn、Mwおよび走査型電子顕微鏡観察結果は表2に示す通りである。このランダム共重合体をランダム共重合体Iとする。

【0075】走査型電子顕微鏡観察結果より、実施例E～Hの共重合体はブロック共重合体の特徴であるミクロ相分離構造を示し、一方比較例Iの共重合体はランダム共重合体の特徴である均一構造を示した。

【0076】

実験例	E	F	G	H	比較例I
ブロック	ブロック	ブロック	ブロック	ランダム	

共重合体名 共重合体 共重合体 共重合体 共重合体 共重合体

	E	F	G	H	I	
収量	98.4	98.1	98.3	98.0	95.9	
Mn	16500	16400	16800	16600	21000	
Mw	32700	32100	32900	32600	48000	
アクリル酸の平均重合度 ^(*)	115.6	115.6	118.3	118.6	-	
走査型電子顕微鏡相	ミクロ相	ミクロ相	ミクロ相	ミクロ相	均一構造	
接触界面活性剤	分散構造	分散構造	分散構造	分散構造		

(*) アクリル酸の重合度は以下の計算式に従って求めた

(ブロック共重合体のMn) = (高分子開始剤のMn)

$$(アクリル酸の平均重合度) = \frac{(ブロック共重合体のMn)}{(アクリル酸の分子量)}$$

【0077】<実施例1>攪拌機およびコンデンサー付きのガラス製の300mlセバラブルフラスコ内にブロック共重合体Eを50g、アセトン100gを仕込み、微量の窒素ガスを供給させながら、40℃に保ち、25重量%アンモニア水28gを滴下ロートにて、2時間かけてフラスコ内に供給して、更にその後2時間反応を継続させる。

【0078】反応終了後、反応液をロータリーエバボレーターにより、揮発成分を留去し更に90℃の減圧乾燥器で15リットル乾燥させ固型分を回収した。その収量は55.5gであった。このブロック共重合体中和物を高分子界面活性剤(1)とする。

【0079】<実施例2～4>実施例1のブロック共重合体Eのかわりにブロック共重合体F、G、Hを用いた他は実施例1と同一の条件で行なった実施例をそれぞれ実施例2、3、4とし、得られたブロック共重合体中和物をそれぞれ高分子界面活性剤(2)、(3)および(4)とする。それぞれの収量は55.6g、55.5g、55.6gであった。

【0080】<実施例5>実施例1の25重量%アンモニア水のかわりに25重量%水酸化ナトリウム水溶液55.5gを用いる他は実施例1と同一の条件で操作を行なった。収量は57.1gであった。このブロック共重合体中和物を高分子界面活性剤(5)とする。

【0081】<比較例1>実施例1のブロック共重合体Eのかわりにランダム共重合体Iを用いる他は実施例6と同一の条件で操作を行なった。収量は55.4gであった。このランダム共重合体中和物を比較高分子化合物(1)とする。

* 【0082】<実施例6>攪拌機、コンデンサー付きのガラス製の500mlのセバラブルフラスコ内にあらかじめ常温で高分子界面活性剤(1)0.05gを200gの水で分散させておき、更にアクリル酸ブチル15g、メタクリル酸メチル15g、過硫酸カリウム0.6g、25重量%アンモニア水1.0gを加え、微量の窒素ガスを供給させながら激しく攪拌し、30分で70℃に昇温し、70℃のままアクリル酸ブチル35gとメタクリル酸メチル35gの混合液を更に約1時間で滴下し加える。その後、10分で80℃に昇温し、80℃で2時間保持する。エマルジョンの評価を重合時のエマルジョン安定性、エマルジョンの粘度、pH、不揮発分量、成膜性、皮膜耐水白化時間として表3に示した。

【0083】<実施例7～10>実施例6の高分子界面活性剤(1)のかわりにそれぞれ高分子界面活性剤(2)、(3)、(4)および(5)を用いる他は実施例6と同様の操作を行ない、それぞれ実施例7、8、9および10とした。それぞれのエマルジョンの評価結果を表3に示す。

【0084】<比較例2>実施例6の高分子界面活性剤(1)のかわりに比較高分子(1)を用いる他は実施例6と同一の操作を行なった。エマルジョンの評価結果を表3に示す。

【0085】<比較例3>実施例6の高分子界面活性剤(1)のかわりにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いる他は実施例6と同一の操作を行なった。エマルジョンの評価結果を表3に示す。

【0086】

*
表 3

実験例	5	7	8	9	10	比較	比較
重合時のエマルジョン安定性							
○	○	○	○	○	○	×	△
粘度(cps) ²⁾	6	6	6	6	7	12	10

(11)

特開平5-155950

19

20

pH

6.0 6.1 5.9 5.8 6.0 6.1 7.2

不揮発分量
〔重量%〕

33.2 33.1 33.1 33.0 33.1 28.1 30.1

成膜性³⁾

○ ○ ○ ○ ○ ○ × △

皮膜試水

10時間 10時間 10時間 10時間 10時間

白化時間⁴⁾

以上 以上 以上 以上 以上

10分 2分

1) 重合操作後の攪拌翼の付着物の量により判断した。 10 × : ブツがある。

○ : ほとんど付着物がない

△ : 少し付着物がある

× : 攪拌翼が付着物におおわれている

2) E型回転粘度計により 25℃で測定した。

3) アプリケーターでガラス板に塗布し乾燥後の膜厚が 25 μmになるように塗膜厚さを調製し、50℃の温風乾燥機で10時間乾燥させ、皮膜状態を目視で評価した。

○ : 平滑で光沢がある

△ : 光沢がない

4) 上記3)で調製した皮膜を 80℃の温水で浸せきさせ、目視で白化するまでの時間を測定した。

【0087】

【発明の効果】本発明によれば、充分な界面活性能力を有し、かつ耐水性の良い高分子界面活性剤が得られ、そしてこの界面活性剤を用いて得られたエマルジョンは極めて安定したものであって、事実上ソープフリーあるいはソープレスエマルジョンと同様のものであることは、

「課題を解決するための手段」の項において前記したと
20 ころである。